

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192439

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/52
C01B 31/02
C04B 38/00
H01M 4/88
H01M 4/96
H01M 8/10
// D01F 9/22

(21)Application number : 2001-394759

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2001

(72)Inventor : UEJIMA KOICHI
TAKEDA SHINJI
TAGUCHI NORIYUKI
HIRAI OSAMU
KOKAJI KAZUMI

(54) POROUS CARBON PLATE COMPRISING HOLLOW CARBON FIBER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous carbon plate having increased gas permeability in the thickness direction while maintaining the mechanical strength and the resistivity in the thickness direction relatively high, and to provide a method for manufacturing the plate.

SOLUTION: The porous carbon plate comprises hollow carbon fibers randomly dispersed substantially in a two-dimensional plane and bonded one another by carbon. The porous carbon plate comprising the hollow carbon fibers has $\leq 0.01 \Omega\text{m}$ resistivity in the thickness direction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192439

(P2003-192439A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)	
C 0 4 B 35/52		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z	4 G 0 1 9
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 4 B 38/00	3 0 3 A	4 G 0 3 2
C 0 4 B 38/00	3 0 3		3 0 4 Z	4 G 0 4 6
	3 0 4	H 0 1 M 4/88	C	4 L 0 3 7
H 0 1 M 4/88		4/96	B	5 H 0 1 8
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-394759(P2001-394759)

(22) 出願日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 上島 浩一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 武田 信司

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

(74) 代理人 100074631

弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空状カーボンファイバーからなる多孔質炭素板とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度と厚さ方向の比抵抗を比較的高く保ったまま、厚さ方向の気体透過性を高めた多孔質炭素板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた中空状カーボンファイバーを炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、厚さ方向の比抵抗が0.01Ωm以下であることを特徴とする中空状カーボンファイバーからなる多孔質炭素板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた中空状カーボンファイバーを炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、厚さ方向の比抵抗が $0.01 \Omega \text{m}$ 以下であることを特徴とする多孔質炭素板。

【請求項 2】請求項 1 記載の多孔質炭素板からなることを特徴とする燃料電池の電極基材。

【請求項 3】中空状カーボンファイバーを、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとを組み合わせて作製し、厚さ方向の比抵抗を $0.01 \Omega \text{m}$ 以下とすることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 4】中空状カーボンファイバーを、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとからマイクロカプセルを製作し、次いでマイクロカプセルを融解紡糸し、しかる後に焼成して作製し、厚さ方向の比抵抗を $0.01 \Omega \text{m}$ 以下とすることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 5】請求項 3 または 4 において、熱分解消失性ポリマーとして残炭率が $10 \text{wt}\%$ 以下、そして炭素前駆体ポリマーとして残炭率が $15 \text{wt}\%$ 以下のポリマーをそれぞれ用いることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 6】請求項 3 から 5 のいずれかにおいて、炭素前駆体ポリマーが、ラジカル重合基を有するモノマーからなることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 7】請求項 3 から 5 のいずれかにおいて、炭素前駆体ポリマーが、アクリロニトリルの単量体ユニットをポリマー中に 35% 以上含むことを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 8】請求項 4 において、マイクロカプセルを界面化学的手法で調整することを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 9】請求項 4 において、マイクロカプセルの調整法がシード重合であることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 10】請求項 3 または 4 において、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとを重合させ、重合開始剤に、炭素、水素、窒素、りん、硫黄、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から構成されたグループの中から選ばれた元素で形成される化合物を用いることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 11】実質的に二次元ランダムな方向に分散した中空状カーボンファイバー集合体にレゾール型フェノール樹脂 R とノボラック型フェノール樹脂 N を $R:N=2:1 \sim 1:3$ の比率で混合した樹脂を炭素繊維 100 重量部に対してフェノール樹脂が $40 \sim 75$ 重量部になるように含浸して中間基材を得る工程と、前記混合樹脂が含浸された前記中間基材を加熱して前記混合樹脂を炭素化する工程とを含むことを特徴とする多孔質炭素板の

製造方法。

【請求項 12】実質的に二次元ランダムな方向に分散した中空状カーボンファイバー集合体 100 重量部に対してメラミン樹脂が $70 \sim 220$ 重量部になるように含浸して中間基材を得る工程と、メラミン樹脂が含浸された前記中間基材とを加熱してメラミン樹脂を炭素化する工程を含むことを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、たとえば燃料電池、特に固体高分子型燃料電池の電極を構成するのに好適な中空状カーボンファイバーからなる多孔質炭素板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池の電極基材に使用される多孔質炭素板には、導電性が高いこと、機械的強度が高いこと、気体透過性が高いこと、耐食性が高いことなどリン酸型燃料電池用電極基材と同様の特性が要求される。

【0003】なかでも、固体高分子型燃料電池は、電極の電流密度がリン酸型の $4 \sim 20$ 倍と高いので、水素、酸素の供給量や、反応により生成した水の除去量が多くなること、また作動温度が 100°C 前後と低いので、水によりガス供給路がふさがり、ガス供給路が狭くなる可能性があることから、特に気体透過性が高いことが要求される。

【0004】導電性についても高い方が望ましいが、多孔質炭素板をフッ素系樹脂で撥水处理することにより抵抗が増大するうえ、多孔質炭素板と他の材料との間の接触抵抗が大きいため、多少多孔質板の抵抗が増大しても気体透過性を上げることが望まれる。

【0005】曲げ強さも高い方が望ましいが、一般に電極面積がリン酸型燃料電池より小さいため取り扱いやすく、多少の強度低下は許容される。

【0006】このような固体高分子型燃料電池の電極基材には、従来はリン酸型燃料電池用に作られた材料がそのまま用いられた。たとえば、特公昭 53-18603 号公報に記載されているように、炭素短繊維とポリビニルアルコール等の有機質バインダーを含む抄造媒体との混合物を抄造してシート状中間基材を得た後、その中間基材を加熱すると炭素化する樹脂、たとえば、自己硬化型のフェノール樹脂を含浸し、さらにフェノール樹脂を含浸した上記中間基材を加熱してフェノール樹脂を炭素化し、炭素短繊維同士をフェノール樹脂の炭化物で結着した基材が用いられた。ところがこのような方法によって製造した基材は、導電性、曲げ強さの面で十分であるとはいえない。

【0007】また、この問題を解決するために特開平 1-160867 号公報には、上記中間基材に含浸する自己硬化型のフェノール樹脂に変えてレゾール型のフェノ

ール樹脂とノボラック型フェノール樹脂の混合樹脂を用いる方法が示されている。しかしながら、そこに示された条件は固体高分子型燃料電池の電極基材用として十分な気体透過性を与えるものではなかった。

【0008】また、特開平7-105957号公報には、炭素繊維からなる織物やペーパー、フェルトを用いた電極が示されている。この場合は気体透過性は十分であるが比抵抗が高い、平滑性、ハンドリング性が悪いという問題点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、厚さ方向の比抵抗を比較的高く保った中空状カーボンファイバーからなる多孔質炭素板およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は下記の構成からなる。

【0011】(1) 実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた中空状カーボンファイバーを炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、厚さ方向の比抵抗が0.01Ωm以下であることを特徴とする多孔質炭素板。

【0012】(2) 上記(1)記載の多孔質炭素板からなることを特徴とする燃料電池の電極基材。

【0013】(3) 中空状カーボンファイバーを、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとを組み合わせて作製し、厚さ方向の比抵抗を0.01Ωm以下とすることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0014】(4) 中空状カーボンファイバーを、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとからマイクロカプセルを製作し、次いでマイクロカプセルを融解紡糸し、しかる後に焼成して作製し、厚さ方向の比抵抗を0.01Ωm以下とすることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0015】(5) 上記(3)または(4)において、熱分解消失性ポリマーとして残炭率が10wt%以下、そして炭素前駆体ポリマーとして残炭率が15wt%以下のポリマーをそれぞれ用いることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0016】(6) 上記(3)から(5)のいずれかにおいて、炭素前駆体ポリマーが、ラジカル重合基を有するモノマーからなることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0017】(7) 上記(3)から(5)のいずれかにおいて、炭素前駆体ポリマーが、アクリロニトリルの単量体ユニットをポリマー中に35%以上含むことを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0018】(8) 上記(4)において、マイクロカプセルを界面化学的手法で調整することを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0019】(9) 上記(4)において、マイクロカプセルの調整法がシード重合であることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0020】(10) 上記(3)または(4)において、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとを重合させ、重合開始剤に、炭素、水素、窒素、りん、硫黄、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から構成されたグループの中から選ばれた元素で形成される化合物を用いることを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

10 【0021】(11) 実質的に二次元ランダムな方向に分散した中空状カーボンファイバー集合体にレゾール型フェノール樹脂Rとノボラック型フェノール樹脂NをR:N=2:1~1:3の比率で混合した樹脂を炭素繊維100重量部に対してフェノール樹脂が40~75重量部になるように含浸して中間基材を得る工程と、前記混合樹脂が含浸された前記中間基材を加熱して前記混合樹脂を炭素化する工程とを含むことを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

20 【0022】(12) 実質的に二次元ランダムな方向に分散した中空状カーボンファイバー集合体100重量部に対してメラミン樹脂が70~220重量部になるように含浸して中間基材を得る工程と、メラミン樹脂が含浸された前記中間基材とを加熱してメラミン樹脂を炭素化する工程を含むことを特徴とする多孔質炭素板の製造方法。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

30 【0024】中空状カーボンファイバーは、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとからマイクロカプセルを製作し、マイクロカプセルを溶融紡糸した後、焼成して作製する。

【0025】マイクロカプセルの調製では、熱分解消失性樹脂として残炭率が10wt%以下、炭素前駆体ポリマーとして残炭率が15wt%以上のポリマーを用いる。熱分解消失性樹脂として残炭率が10wt%以下の樹脂を用いることで、中空状カーボンファイバーの細孔径が比較的容易に制御されると共に、壁を形成するグラファイト層の構造制御が容易となる。熱分解消失性樹脂として残炭率が15wt%より高い樹脂を用いた場合、細孔径の制御が困難となり、壁を形成するグラファイト層の構造制御が困難となり、結果的に任意形状への制御が著しく困難となる。

50 【0026】マイクロカプセルの原料としては、前記条件を満たすものであれば特に制限はないが、紡糸工程での作業性を考慮すると、熱可塑性樹脂が好ましい。具体的に列挙すると、熱分解消失性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリブタジエン等のジエン系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等のアクリル樹脂、ポリメタクリル酸

メチル、ポリメタクリル酸エチル等のメタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル系樹脂等が挙げられる。

【0027】炭素前駆体ポリマーとしては、ポリアクリルニトリル系樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ジアリルフタレーと樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。シード重合でマイクロカプセルを合成する場合には、ラジカル重合性を持つモノマから合成することが好ましいので、アクリロニトリルを単量体に用いたポリアクリルニトリル系樹脂が好ましく、アクリロニトリルの単量体ユニットをポリマー中に35%以上含むポリアクリルニトリル系樹脂が好ましい。

【0028】本発明の実施例におけるマイクロカプセルの製造法には特に制限がないが、作業性を考慮すると、直径0.001 μ m \sim 100 μ mの熱分解性消失性樹脂粒子をシードとしたシード重合、コアセルベーション法、界面縮合法、スプレー乾燥法、ハイブリダイザーを用いた湿式混合法など好ましい。直径0.001 μ m \sim 1 μ m熱分解性消失性樹脂粒子を用いる場合はシード重合が好ましい。

【0029】直径0.001 μ m \sim 100 μ mの熱分解性消失性樹脂粒子の製造法には特に制限がなく、熱分解性消失性樹脂を粉碎必要により篩い分けする方法、逆相乳化重合、乳化重合、ソープフリー乳化重合、非水分散重合、シード重合、懸濁重合などの重合により直接粒子を得る方法があげられるが、作業性を考慮すると、逆相乳化重合、乳化重合、ソープフリー乳化重合、非水分散重合、シード重合、懸濁重合などの重合により直接粒子を得る方法が好ましく、直径0.001 μ m \sim 1 μ m熱分解性消失性樹脂粒子を得る場合には、乳化重合、ソープフリー乳化重合が好ましい。

【0030】マイクロカプセルを重合製造する際に用いられる重合開始剤に特に制限はないが、最終的に製造した中空炭カーボンファイバーの純度が高いのが望ましい場合には、炭素化工程で炭素以外の元素が残らない化合物、すなわち、炭素、水素、酸素、窒素、りん、硫黄、フッ素、塩素、臭素、よう素の中から選ばれた元素で構成される化合物が好ましい。これらの化合物としては、アソビスイソプロピロニトリル、アソビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、アソビス-4-シアノベンタン酸、アソビスジメチルバレロニトリル等のシアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、過硫酸アンモニウム等の過酸化物塩が挙げられる。

【0031】本発明の実施例における紡糸の手段は特に制限されるものではなく、公知のいずれの方法を用いても良い。本発明の実施例においては、マイクロカプセルを含む原料樹脂を銅製のるつぽに入れ、リボンヒーター

で100 $^{\circ}$ C \sim 300 $^{\circ}$ Cに加熱して原料を溶融させた後、るつぽ底部に空けた ϕ 1mmの孔から溶融した原料樹脂をモーターで巻き取る方式を採用した。原料溶融時の加熱温度及びるつぽ底部に空けた孔径、巻き取りモーターの回転数及び巻き取り部の周速、形状を適当に変えることで、本発明の実施例で得られる中空炭カーボンファイバーの形状を制御することが可能である。

【0032】本発明の実施例における炭素化は500 $^{\circ}$ C \sim 3200 $^{\circ}$ Cの温度範囲で行うことが好ましく、600 $^{\circ}$ C \sim 3000 $^{\circ}$ Cの温度で行うことがより好ましい。炭素化温度が500 $^{\circ}$ C未満の場合、グラファイト層の形成が十分ではなく、機械的強度、水素貯蔵特性、電界放出特性等の諸特性が著しく低下する。また、炭素化を3200 $^{\circ}$ Cより高い温度で行った場合、グラファイト層を形成する炭素原子の一部またはほとんどが昇華し、グラファイト層に欠陥が生じる。

【0033】本発明の実施例は、実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた上記の中空炭カーボンファイバーを炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板である。

【0034】中空炭カーボンファイバーを実質的に二次元ランダムな方向に分散させる方法としては、液体の媒体中に中空炭カーボンファイバーを分散させて抄造する湿式法や、空気中で中空炭カーボンファイバーを分散させて降り積もらせる乾式法などが適用できる。

【0035】中空炭カーボンファイバーを互いに結着させる炭素としては、たとえば樹脂の加熱による炭素化によって得られる。用いられる樹脂としては加熱により炭素化するもの、たとえばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、ビッチなどである。

【0036】中空炭カーボンファイバーと樹脂の複合体の製造方法としては、中空炭カーボンファイバーの集合体に樹脂を混合、含浸する方法や、中空炭カーボンファイバーと樹脂を一緒に抄造する方法があるが、樹脂を液状で含浸するか、後の工程で溶融する樹脂を用いることが基材の強度を高くするため、比抵抗を低くするために好ましい。

【0037】また、含浸時に樹脂を溶媒に溶かし、含浸後に溶媒を除くこともよく用いられる方法である。中空炭カーボンファイバーと樹脂の複合体は、加熱による炭素化の前に加熱加圧による成形が行なわれることが好ましい。

【0038】成形により、中空炭カーボンファイバーと樹脂との接着性向上、表面平滑性の向上が達成される。

【0039】成形時の温度は樹脂により異なるが、圧力は0.0098 \sim 1.96MPa程度が好ましく、0.098 \sim 0.98MPaとすることがより好ましい。成形時の圧力により基材密度を制御できるが、圧力が低すぎると接着性が悪くなり、圧力が高すぎると過剰な流れを起こし、材料がつぶれてしまうことがある。

【0040】中空状カーボンファイバーと樹脂との混合体の加熱による炭素化の温度は、曲げ強さを上げ、比抵抗を低くし、不純物を減らし、耐食性を高めるために1300℃以上であることが好ましく、2000℃以上とすることがさらに好ましい。

【0041】次に、本発明の多孔質炭素板の製造方法について説明する。

【0042】本発明の多孔質炭素板の製造方法は、実質的に二次元ランダムな方向に分散した中空状カーボンファイバー集合体にレゾール型フェノール樹脂Rとノボラック型フェノール樹脂NをR：N＝2：1～1：3の比率で混合した樹脂を中空状カーボンファイバー100重量部に対してフェノール樹脂が40～75重量部になるように含浸して中間基材を得る工程と、前記混合樹脂が含浸された前記中間基材を加熱して前記混合樹脂を炭素化する工程とを含むことを特徴とする。

【0043】中空状カーボンファイバー集合体は、取り扱い性、樹脂含浸時の形態保持のために有機質バインダを付着させることができる。有機質バインダとしては、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂等を用いることができる。また付着量は1～30重量％程度でよい。

【0044】レゾール型フェノール樹脂Rとノボラック型フェノール樹脂Nとの混合比率は、Rが多くなりすぎると曲げ強さが低くなり、厚さ方向の比抵抗が高くなること、Nが多くなりすぎると後の加熱工程において混合樹脂が十分固くならず扱いにくくなること、また樹脂の炭素化時に残る炭素分が少なくなってしまうことなどから、R：N＝2：1～1：3とし、好ましくは、R：N＝3：2～1：2とする。特に本発明のように、炭素短繊維に比べ樹脂量が少ない場合には、Rの量を抑えることが曲げ強さ、比抵抗のために重要になる。

【0045】含浸するフェノール樹脂の量は多くし過ぎると基材の密度が高くなり、気体透過性が低くなって固体高分子型燃料電池の電極基材として適さなくなる。一方、少なくし過ぎると基材の密度が低くなり過ぎ、曲げ強さ、圧縮強さと弾性率が低く、比抵抗が高くなってしまいうので、中空状カーボンファイバー100重量部に対する樹脂の含浸量は40～75重量部とし、好ましくは55～75重量部とする。

【0046】本発明の多孔質炭素板の他の製造方法は、実質的に二次元ランダムな方向に分散した炭素短繊維集合体に中空状カーボンファイバー100重量部に対してメラミン樹脂が70～220重量部になるように含浸して中間基材を得る工程と、メラミン樹脂が含浸された前記中間基材とを加熱してメラミン樹脂を炭素化する工程を含むことを特徴とする。

【0047】上記の工程におけるメラミン樹脂の含浸量は、中空状カーボンファイバー100重量部に対して7

0～220重量部であるが、好ましくは100～200重量部、さらに好ましくは130～180重量部であることが気体透過性と比抵抗のバランス上好ましい。

【0048】また、残炭率30％以上の樹脂、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、ピッチなどがメラミン樹脂に混合されてもよい。ただし、混合樹脂中のメラミン樹脂の比率は60％以上、好ましくは80％以上である。またメラミン混合樹脂の含浸量は上記メラミン単独の場合と同じである。

【0049】炭素短繊維を加えることもできる。炭素短繊維は、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維等の炭素繊維を用いることができるが、基材の曲げ強さを高くするために、PAN系炭素繊維またはピッチ系炭素繊維を用いるのが好ましく、PAN系炭素繊維を用いることがさらに好ましい。

【0050】炭素繊維の繊維径は4～20μm程度とすることが好ましく、4～13μmとすること、特に4～10μmとすることが基材強度を高くするためにより好ましい。扁平な断面の炭素繊維の場合は、長径と短径の平均を繊維径とする。短繊維の長さは3～20mm程度とすることが好ましく、5～15mm程度とするのが製造の容易さおよび基材の強度を高くするためにさらに好ましい。

【0051】以下実施例により本発明について説明する。

【0052】〔実施例〕

実施例1

（1）熱分解消失性樹脂の合成

1000mlフラスコにメタクリル酸メチル35ml、イオン交換水350ml、過硫酸アンモニウム29mgを入れ、窒素をバブリングしながら超音波を30分間照射した。フラスコに攪拌羽根を装着し、300rpmの攪拌速度、70℃で5時間、引続き80℃で30分間反応して、熱分解消失性ポリマ乳化液を得た。

（2）熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーとからマイクロカプセルの製造

（1）で作製した熱分解消失性ポリマ乳化液90ml、アクリロニトリル4ml、イオン交換水270ml、過硫酸アンモニウム5mgを1000mlフラスコに入れ、30分間窒素をバブリングした。フラスコに攪拌羽根を装着し300rpmの攪拌速度、70℃で5時間、引続き80℃で30分間反応させ、マイクロカプセル乳化液を得た。乳化液から凍結乾燥に水を除去することで、マイクロカプセルを得た。

（3）マイクロカプセルの紡糸及び炭素化

（2）で作製したマイクロカプセルと（1）で作製した熱分解消失性樹脂の粉砕粉とを乳鉢内で軽く混合した後、窒素雰囲気下、120℃で加熱しながら混練し、樹脂塊を得た。次いでこの樹脂塊を直径30mm、長さ1

00mm、下部に直径1mmの孔を有する銅製ルツボに入れた。窒素雰囲気下でリボンヒーターを用いて銅製ルツボを170℃で加熱し、ルツボの下部の孔から溶融した樹脂を、周速50mで回転させたモーターに巻付け、樹脂塊の紡糸を行った。紡糸して得られた繊維を30ml/分の空気気流中で不融化处理を行った。次いで、窒素気流下、焼成炉にて昇温10℃/hで1000℃まで焼成を行い、次いでタンマン炉にて昇温30℃/hで3000℃まで黒鉛化处理を行った。得られたカーボンファイバーは細孔径1~3nm、直径3~12nm、壁を構成するグラファイト層が3~数十層からなる中空状カーボンファイバーであった。

実施例2

実施例1で合成した中空状カーボンファイバーを長さ12mmに切断し、よく解繊した後、それが0.04重量%になるように水中に分散させ、金網上に抄造し、さらにそれをポリビニルアルコールの10重量%水溶液に浸漬し、引き上げて乾燥し、中空状カーボンファイバー100重量部に対してバインダであるポリビニルアルコールが約30重量%付着したシート状中間基材を得た。
【0053】次に、上記中間基材を、レゾール型フェノール樹脂100重量部に対して同重量部のノボラック型フェノール樹脂を含む混合樹脂の6重量%メタノール溶液に浸漬し、引き上げて中空状カーボンファイバー100重量部に対して混合樹脂を約69重量部付着させ、さらに90℃で3分間加熱して乾燥した後、2枚重ねて145℃の温度下に0.69MPaの圧力を15分間加え*

※レゾール型フェノール樹脂を硬化させた。

【0054】次に、混合樹脂が固くなった中間基材を、窒素ガス雰囲気中にて2400℃で30分間加熱して混合樹脂を炭素化し、導電性基材を得た。

比較例1

ポリアクリロニトリル系炭素繊維を長さ12mmに切断し、よく解繊した後、それが0.04重量%になるように水中に分散させ、金網上に抄造し、さらにそれをポリビニルアルコールの20重量%水溶液に浸漬し、引き上げて乾燥し、炭素短繊維100重量部に対してバインダであるポリビニルアルコールが約30重量%付着したシート状中間基材を得た。

【0055】次に、上記中間基材を、レゾール型フェノール樹脂100重量部に対して同重量部のノボラック型フェノール樹脂を含む混合樹脂の6重量%メタノール溶液に浸漬し、引き上げて炭素短繊維100重量部に対して混合樹脂を124重量部付着させ、さらに90℃で3分間加熱して乾燥した後、2枚重ねて145℃の温度下に0.69MPaの圧力を15分間加えてレゾール型フェノール樹脂を硬化させた。

【0056】次に、混合樹脂が固くなった中間基材を、窒素ガス雰囲気中にて2400℃で30分間加熱して混合樹脂を炭素化し、導電性基材を得た。

【0057】以上の基材の物性を表1にまとめる。

【0058】

【表1】

	実施例2	比較例1
長さ (mm)	0.24	0.25
密度 (g/cm ³)	0.30	0.42
空隙率 (%)	85	75
比抵抗 (Ωm)	0.0018	0.0016
気体透過性 (ml・mm/cm ² /hr/mmHg)	4500	2200

表1から分かる様に、本発明の中空状カーボンファイバーからなる多孔質炭素板は比較例の多孔質炭素板に比べて、比抵抗を多少低下させるが、大幅な気体透過性の改善を実現した。

【0059】

【発明の効果】本発明の中空状カーボンファイバーから※

※なる多孔質炭素板は、長さ方向の比抵抗が0.01Ωm以下と実用可能なレベルに保ったまま気体透過性を大幅に改善した基材となり、電流密度が高く、多量の反応ガスの給排気の必要な固体高分子型燃料電池の電極として非常に優れた効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

H 0 1 M 4/96

H 0 1 M 8/10

5 H 0 2 6

8/10

D 0 1 F 9/22

// D 0 1 F 9/22

C 0 4 B 35/54

D

(7)

特開 2 0 0 3 - 1 9 2 4 3 9

(72)発明者 田口 矩之
東京都港区芝浦四丁目9番25号 日立化成
工業株式会社工業材料事業本部内
(72)発明者 平井 修
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社総合研究所内
(72)発明者 小鍛冶 和己
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎事業所内

F ターム(参考) 4G019 EA01 GA04
4G032 AA13 AA14 AA52 BA05 GA06
GA09 GA12
4G046 CA04 CB01 CB09 CC01 CC10
4L037 AT05 CS03 CS04 FA04 PA31
PA55 PC11 PG04 UA04 UA20
SH018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB16
DD05 EE05 HH05 HH06
SH026 AA06 CX02 EE05 HH05 HH06